

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intellectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
11 de Noviembre de 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2004/097059 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: **C22C 38/42**,  
38/46, 38/48, 38/50

Guisepppe [IT/MX]; Km. 433.7, Carretera México-Veracruz, Vía Xalapa, Cong. Delfino Victoria, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/MX2003/000038

(74) Mandatario: **MUÑOZ GONZALEZ, Luis, Alfonso**;  
Km. 433.7, Carretera México-Veracruz, Vía Xalapa,  
Cong. Delfino Victoria, C.P. 91697 (MX).

(22) Fecha de presentación internacional:

25 de Abril de 2003 (25.04.2003)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
**TUBOS DE ACERO DE MEXICO, S.A.** [MX/MX];  
Km. 433.7, Carretera México-Veracruz, Vía Xalapa,  
Cong. Delfino Victoria, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX).  
**DALMINE S.P.A.** [IT/IT]; Piazza Caduti 6 Luglio 1944,  
1, I-24044 Dalmine (IT).

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente  
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **TIVELLI**,  
Marco, Mario [AR/MX]; Km. 433.7, Carretera México-  
Veracruz, Vía Xalapa, Cong. Delfino Victoria, C.P. 91697,  
Veracruz, Ver. (MX). **IZQUIERDO GARCIA, Alfonso**  
[MX/MX]; Km. 433.7, Carretera México-Veracruz, Vía  
Xalapa, Cong. Delfino Victoria, C.P. 91697, Veracruz, Ver.  
(MX). **COLLELUORI, Dionlno** [IT/MX]; Km. 433.7,  
Carretera México-Veracruz, Vía Xalapa, Cong. Delfino  
Victoria, C.P. 91697, Veracruz, Ver. (MX). **CUMINO**,

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección  
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al  
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: SEAMLESS STEEL TUBE WHICH IS INTENDED TO BE USED AS A GUIDE PIPE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Título: TUBO DE ACERO SIN COSTURA PARA SER UTILIZADO COMO CANALIZADOR Y PROCESO DE OBTENCIÓN DEL MISMO

(57) Abstract: The invention relates to a steel having a high mechanical strength at ambient temperature and at temperatures up to 130 °C, high toughness, resistance to corrosion in the base metal and resistance to cracks in the heat-affected zone (HAZ) once the tube is welded. More specifically, the invention relates to a seamless steel tube comprising a thick wall and having high mechanical strength, high toughness and resistance to corrosion, which is known as a guide pipe with a catenary configuration. The invention is advantageous in relation to prior art in that it provides a chemical composition for steel which is used to produce a thick seamless steel tube having high mechanical resistance, good toughness, good HAZ fracture toughness and good resistance to corrosion, and a production method that can be used to produce same. The aforementioned advantages are based on the use of a composition that contains basically Fe and a specific chemical composition.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un acero de elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente y hasta 130°C, alta tenacidad y resistente a la corrosión en el metal base así como alta resistencia al avance de grietas en la zona afectada por el calor (HAZ) una vez soldado el tubo, y más particularmente a un tubo de acero sin costura de grueso espesor de pared, con elevada resistencia mecánica, alta tenacidad y resistente a la corrosión denominado canalizador de configuración catenaria. Las ventajas del presente invento con respecto a los del estado de la técnica radican en proporcionar una composición química del acero utilizado para la fabricación de un tubo de acero sin costura de grueso espesor, elevada resistencia mecánica, buena tenacidad a la fractura en la HAZ y buena resistencia a la corrosión y un proceso de fabricación que permita obtener este producto. Estas ventajas se logran con la utilización de una composición que comprenda básicamente Fe y composición química específica.



WO 2004/097059 A1

## **TUBO DE ACERO SIN COSTURA PARA SER UTILIZADO COMO CANALIZADOR Y PROCESO DE OBTENCIÓN DEL MISMO**

### **5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un acero de elevada resistencia mecánica, alta tenacidad y resistente a la corrosión, y más particularmente a un tubo de acero sin costura de grueso espesor de pared, con elevada resistencia mecánica, alta tenacidad para prevenir el avance de grietas tanto en el metal base como en la zona afectada por el calor y resistente a la corrosión, denominado canalizador de configuración catenaria, para ser utilizado como conductor de fluidos a alta temperatura, preferiblemente hasta 130°C y altas presiones, preferiblemente hasta 680 atm. y un método para fabricarlo.

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20

En la explotación de reservas petroleras en profundidades marinas se utilizan conductores de fluidos llamados canalizadores de configuración catenaria, comúnmente conocidos en el medio petrolero como Steel Catenary Risers. Estos canalizadores se ubican en la parte superior del tendido submarino, es decir, entre la superficie del agua y el primer punto donde el tendido toca el lecho marino y

## 2

conforman solo una parte del sistema completo de conducción.

Este sistema de canalización está compuesto esencialmente por tuberías de conducción, las cuales tienen por función conducir los fluidos desde el lecho marino hasta la superficie del mar. Estas tuberías actualmente son de acero, y están generalmente conectadas entre sí mediante soldadura.

Existen varias posibles configuraciones para los canalizadores, una de ellas es la de canalizador de configuración catenaria no simétrica. Este nombre se debe a que la curva que describe el sistema de conducción que está fijo por sus dos extremos (lecho marino y superficie del mar) es una curva catenaria.

Un sistema canalizador como el descrito anteriormente está expuesto a los movimientos ondulatorios que producen las olas y las corrientes marinas. La resistencia a la fatiga es por lo tanto, una propiedad muy importante en este tipo de tuberías, volviéndose crítico este fenómeno en la unión soldada entre tubo y tubo. Por esto, tolerancias dimensionales restringidas, propiedades mecánicas de resistencia uniformes y alta tenacidad para la prevención del avance de grietas tanto en el metal base como en la zona afectada por el calor, son las principales características de este tipo de tubería.

A su vez, el fluido que circula a través del canalizador puede contener  $H_2S$ , por lo que también es necesario que el producto posea

una elevada resistencia a la corrosión.

Otro factor importante que debe ser considerado, es que el fluido que conducirá el canalizador se encuentra a elevada temperatura, por lo que los tubos que conforman el sistema deberán mantener sus propiedades aún a elevada temperatura.

Asimismo, el medio en el que en algunas ocasiones deba funcionar el tubo implica conservar su funcionamiento a temperaturas bajas. Muchos de los yacimientos están localizados en latitudes que implican temperaturas ambientales bajas por lo cual el tubo deberá mantener sus propiedades mecánicas aún a esas temperaturas.

Por los conceptos descritos anteriormente, y debido a la explotación de reservas a mayores profundidades, la industria petrolera se ha visto en la necesidad de utilizar aleaciones de aceros que permitan obtener mejores propiedades que las utilizadas en el pasado.

Una práctica común utilizada para aumentar la resistencia de un producto de acero es agregar elementos aleantes como C y Mn, realizar un tratamiento térmico de temple y revenido y agregar elementos que generan endurecimiento por precipitación como Nb y V. Sin embargo, para este tipo de productos de acero como son los canalizadores, no solo se requiere alta resistencia y tenacidad, sino otras propiedades como buena resistencia a la corrosión, y alta resistencia al avance de grietas tanto en el metal base como en la

zona afectada por el calor, una vez soldado el tubo.

Es conocido que la mejora de algunas de estas propiedades en el acero significa el detrimento de otras, por lo que un desafío que se plantea es lograr un material con un buen balance de propiedades.

Los canalizadores son tubería que al igual que la tubería de conducción transporta un líquido, un gas o ambos. Dicha tubería se fabrica bajo normas, estándares, especificaciones o códigos que rigen la fabricación de tubería de conducción en la mayoría de los casos. Adicionalmente se caracterizan y diferencian de la tubería de conducción estándar en términos de rango de composición química, rango de propiedades mecánicas restringido (fluencia, resistencia y su relación), baja dureza, alta tenacidad, tolerancias dimensionales restringidas en el diámetro interno y criterios de inspección severos.

La fabricación y diseño del acero utilizado para tuberías de grueso espesor de pared, presenta problemáticas no observados en la fabricación de tuberías de menor espesor, tales como la obtención de un temple adecuado, una buena homogeneidad de propiedades a través de todo el espesor, un espesor homogéneo a lo largo de todo el tubo y una reducida excentricidad.

Aún una problemática más compleja es la de fabricar un tubo de gran espesor que cumpla con el correcto balance de propiedades

que requiere para su funcionamiento como canalizador.

En el estado de la técnica, para la fabricación de tubería con vocación de canalizadores, se puede hablar por ejemplo del documento  
5 EP 1182268 de MIYATA Yukio y colaboradores, que revela una aleación de acero utilizada para la fabricación de tubería de conducción o canalizador.

En este documento se divulga el efecto de los elementos C, Mo,  
10 Mn, N, Al, Ti, Ni, Si, V, B, y Nb. Se indica allí que para contenidos de carbono superiores a 0,06 %, el acero se vuelve susceptible a sufrir agrietamiento durante el proceso de templado.

Esto no es necesariamente válido, ya que aún en tubos de grueso  
15 espesor y manteniendo el resto de la composición química sin variaciones, no se observan grietas hasta contenidos de carbono de 0,13 %.

Además, al intentar reproducir las enseñanzas de MIYATA y colaboradores se pudo concluir que un material con un rango de carbono  
20 máximo de 0,06% no podría ser utilizado para la fabricación de canalizadores de grueso espesor y alta resistencia, ya que el C es el principal elemento que promueve la templabilidad del material y resultaría muy costoso el alcanzar alta resistencia con adición de  
25 otro tipo de elementos tales como el Molibdeno que además promueve, a partir de ciertos contenidos, detrimento en la tenacidad

tanto en el metal base como en la zona afectada por el calor y el Mn el cual promueve problemas de segregación como se detalla más adelante. Si el contenido de carbono es muy bajo, la templabilidad del acero se ve afectada considerablemente y por ende la promoción de una estructura acicular gruesa y heterogénea a mitad de espesor de la tubería será la que se promueva, deteriorando la tenacidad del material así como una inconsistencia en la uniformidad de la resistencia en la tubería a mitad espesor.

Además, en el documento de MIYATA y colaboradores se indica que el contenido de Mn mejora la tenacidad del material, tanto en el material base como en la zona de la soldadura afectada por el calor. Esta afirmación tampoco es cierta, dado que el Mn es un elemento que aumenta la templabilidad en el acero, promoviendo la formación de la martensita, así como la promoción del constituyente MA, el cual va en detrimento de la tenacidad. El Mn promueve una alta segregación central en la barra de acero a partir de la cual se lamina el tubo, aún más en presencia de P. El Mn es el segundo mayor elemento con un gran índice de segregación, favorece la formación de inclusiones de MnS y aún cuando el acero es tratado al Ca, debido al problema de segregación central en contenidos de Mn por encima de 1,35%, dichas inclusiones no son eliminadas.

En contenidos por encima de 1,35 % de Mn se observa una influencia negativa significativa en la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno, o HIC por sus siglas en inglés. Así mismo el

## 7

Mn es el segundo elemento con mayor influencia en la fórmula del CE (Carbono equivalente, fórmula IIW), con lo cual incrementa el valor del contenido de CE final. Altos contenidos de CE implican problemas con la soldabilidad del material en términos de dureza.

5 Por otro lado, es conocido que agregados de hasta 0,1 % de V permiten alcanzar la resistencia adecuada para este tipo de grado en tubos de grueso espesor, aunque no puede ser alcanzada al mismo tiempo una alta tenacidad.

10 Una forma conocida de fabricar este tipo de tuberías es a través del proceso de laminación a paso de peregrino. Si bien mediante este proceso se podrían obtener elevados espesores de pared, también es cierto que no se logra obtener una buena calidad en el acabado superficial del tubo. Esto se debe a que el tubo procesado  
15 mediante la laminación a paso de peregrino, genera una superficie externa ondulada y despareja. Estos factores son perjudiciales ya que podrían empeorar la resistencia al colapso que puede soportar el tubo.

20 Por otro lado, también se hace dificultoso el recubrimiento de tubos que no posean una superficie externa lisa y además la inspección por ultrasonido para la detección de defectos se vuelve inexacta.

Aún quedan por desarrollarse aceros que puedan ser utilizados para la fabricación de tuberías para sistemas canalizadores de configuración catenaria de grueso espesor, alta resistencia, alta tenaci-  
25



dad y baja dureza, y que puedan cumplir con los requerimientos de tenacidad a la fractura o resistencia a la propagación de grietas en la zona afectada por el calor, (HAZ por su nombre en inglés "Heat Affected Zone") y de resistencia a la corrosión necesarios para este tipo de aplicaciones ya que sin la cualidad de grueso espesor de pared, la simple composición química y tratamiento térmico no permitirían llegar a las características necesarias para este tipo de producto.

Los antecedentes analizados indican que el problema aún no ha sido resuelto de una forma integral, y que es necesario analizar otros parámetros y posibles soluciones para lograr un cabal entendimiento.

15

## **OBJETIVO DE LA INVENCION**

El objetivo principal de esta invención es proporcionar una composición química del acero utilizado para la fabricación de un tubo sin costura y un proceso de fabricación que permita obtener un producto con alta resistencia mecánica a temperatura ambiente y hasta 130°C, alta tenacidad, baja dureza, buena resistencia a la corrosión en medios que contengan H<sub>2</sub>S y altos valores de tenacidad en términos de resistencia al avance de grietas en la HAZ evaluados por el ensayo de CTOD (por su denominación en inglés "Crack Tip Opening Displacement").

9

Aún otro objetivo es hacer posible un producto que posea un adecuado balance de las cualidades arriba indicadas y que pueda cumplir con los requerimientos que debe poseer un canalizaror para conducir fluidos a elevadas presiones, esto es, mayor a 680 atm.

5

Aún otro objetivo es hacer posible un producto que posea buenos valores de resistencia a elevadas temperaturas.

10

Aún un cuarto objetivo es proporcionar un tratamiento térmico para someter al tubo de acero sin costura, que permita obtener las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

15

Otros objetivos y ventajas de la presente invención podrán ser aparentes a partir del estudio de la siguiente descripción y de los ejemplos que con carácter ilustrativo más no limitativo, son indicados en la presente descripción.

## **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

20

25

En pocas palabras, la presente invención consiste en una de sus vertientes en un acero de elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente y hasta 130°C, alta tenacidad y baja dureza que además posee buena resistencia a la corrosión y alta resistencia al avance de grietas en la HAZ una vez soldado el tubo para ser utilizado en la fabricación de tubos de acero que conforman un sistema

canalizador submarino.

En otra de sus vertientes, el invento consiste en un método para fabricar este tipo de tubo.

5

Por lo que respecta al método, primero se fabrica la aleación con la composición química deseada. Este acero debe contener en porcentaje en peso los siguientes elementos en las cantidades que se describen: C 0,06 a 0,13; Mn 1,00 a 1,30; Si 0,35 máx.; P 0,015 máx.; S 0,003 máx.; Mo 0,10 a 0,20; Cr 0,10 a 0,30; V 0,050 a 0,10; Nb 0,020 a 0,035; Ni 0,30 a 0,45; Al 0,015 a 0,040; Ti 0,020 máx; Cu 0,2 máx y N 0,010 máx.

10

15

Con el fin de garantizar una adecuada templabilidad del material y una buena soldabilidad, los elementos antedichos deben satisfacer las siguientes relaciones:

$$0,5 < (Mo + Cr + Ni) < 1;$$

$$(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \leq 0,14$$

20

El acero obtenido es solidificado en forma de tochos o lingotes los cuales luego son perforados y laminados para concederles forma tubular. El tubo madre así obtenido es luego ajustado a sus dimensiones finales.

25

Para cumplir cabalmente con los objetivos planteados en la presen-

te invención además de la química ya definida, se determinó que el espesor de pared de los tubos debía de establecerse en un rango de  $\geq 30$  mm.

5 A continuación, el tubo de acero es sometido a un tratamiento térmico de temple y revenido para conferirle su microestructura y propiedades finales.

## 10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra la resistencia a la fluencia medida en Ksi y la temperatura de transición (FATT), medida en °C, de varios aceros diseñados por el inventor, usados para la fabricación de canaliza-  
15 dores. La composición química de las aleaciones "BASE", "A", "B", "C", "D", "E" y "F", puede ser observada en la Tabla 1.

En la Figura 2 puede verse el efecto de diferentes temperaturas de austenizado y revenido y el agregado o no de Ti sobre la resis-  
20 tencia a la fluencia y la temperatura de transición (FATT), medida en °C, de diferentes aleaciones. La composición química de las diferentes aleaciones analizadas puede verse en la Tabla 2.

La figura 3 es la referencia para el mejor entendimiento de la figura  
25 2, donde se pueden ver cuales son las temperaturas de Austenizado (Aust) y de Revenido (Rev) utilizadas para cada acero con y sin Ti.

12

De esta forma, por ejemplo el acero identificado en la figura 2 con el número 1, posee 0,001 % de Ti y ha sido austenizado a 920 °C y revenido a 630 °C. Este acero contiene la composición química A indicada en la tabla 2.

5

El acero 17 (composición química E) contiene una mayor cantidad de Ti (0,015 %) y ha sido tratado térmicamente con las mismas condiciones que el acero enunciado anteriormente.

10 A su vez, las aleaciones A, B, C, D, E, F y G también han sido tratadas con otras temperaturas de austenizado y revenido, tal y como se indica en la Figura 3.

## 15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

El inventor ha descubierto que la combinación de elementos como Nb-V-Mo-Ni-Cr entre otros, en cantidades predeterminadas, permite la obtención de una excelente combinación de resistencia, tenaci-  
20 dad, dureza, altos valores de CTOD y buena resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) en el metal base; además de permitir la obtención de altos valores de CTOD en la zona afectada por el calor (HAZ) de la unión soldada.

25 A su vez, el inventor ha encontrado que esta composición química, permite eliminar las problemáticas que se presentan en la fabrica-

ción de canalizadores de grueso espesor de pared con las características planteadas anteriormente.

Se llevaron a cabo diferentes experiencias para encontrar la mejor  
5 composición química de un acero que cumpliera con los requerimientos mencionados con anterioridad. Una de ellas consistió en fabricar piezas de grueso espesor con diferentes agregados de aleantes y constatar luego la relación tensión de fluencia/tenacidad que le correspondía a cada una.

10

Los resultados de estos ensayos pueden verse en la Figura 1. Se partió desde una aleación "BASE" que poseía la composición química indicada en la Tabla 1 con el mismo nombre. Se comprobó que estas propiedades podían ser mejoradas mediante el agregado de  
15 Mo y Ni a la aleación (Acero A).

20

El paso siguiente fue reducir el contenido de C a 0,061 % (Acero B), observándose que había un detrimento de ambas propiedades evaluadas. Se partió entonces nuevamente del acero A y se le eliminó el V en su composición (Acero C). Si bien mejoró levemente la temperatura de transición mediante esta práctica, la resistencia final del material no alcanzaba el mínimo requerido.

25

El siguiente paso fue experimentar con el agregado de Cr. Se realizó la adición de Cr tanto al acero A (obteniéndose el acero D), como al acero C (obteniéndose el acero E). Ambos aceros presentaron

mejoras tanto en su resistencia como en la temperatura de transición, aunque el acero D cumplía de una forma más apropiada con las propiedades requeridas.

5 Se concluyó entonces que la mejor combinación resistencia/temperatura de transición, se obtenía con la composición química de la aleación D.

10 En una instancia sucesiva, el inventor ha llevado a cabo otra serie de experimentos para comprobar tres factores importantes que afectan las propiedades del material que forma el canalizador: el contenido de Ti en la aleación, el efecto del tamaño grano austenítico y la temperatura de revenido durante el tratamiento térmico del acero.

15

El inventor descubrió que el aumento de la dimensión del grano austenítico de 12 micrones a 20 micrones genera un aumento en la resistencia del acero pero al mismo tiempo empeora la temperatura de transición. A su vez, también se encontró que el agregado de Ti a la aleación, detrimenta la temperatura de transición.

20

Por otro lado, el inventor encontró que la variación en la temperatura de revenido del acero en aproximadamente 30 °C no produce un efecto significativo en las propiedades mecánicas del material, en el caso que la aleación no posea Ti. Mientras que en una aleación que tiene un contenido de Ti de hasta 0,015 %, se observa un

25

detrimento de la resistencia al pasar de una temperatura de revenido de 630 a 660 °C.

En la Figura 2 puede verse el resultado obtenido en las pruebas.

5 Se fabricaron 4 coladas con aceros sin Ti cuya composición química se describe en la Tabla 2 con las letras A, B, C y D. Luego se fabricaron 3 coladas adicionales con composiciones químicas similares a las anteriores pero con el agregado de Ti. La composición química de estas coladas se describe en la Tabla 2 con las letras  
10 E, F y G.

Se observa que al agregar Ti a los aceros A, B, C y D, independientemente de la temperatura de austenizado y revenido a la cual se los someta, hay un detrimento en la temperatura de transición, tal  
15 cual lo indican las propiedades de los aceros E, F y G que tienen Ti. Se observa en la misma figura que los aceros sin Ti tienen una temperatura de transición menor que los aceros con adición de Ti.

A continuación serán descritos los rangos de composición química  
20 encontrados como óptimos y utilizados en la presente invención.

#### **C 0,06 a 0,13**

El Carbono es el elemento más económico y de mayor impacto en la resistencia mecánica del acero, por lo tanto no puede ser muy bajo  
25 su contenido. Para poder lograr una resistencia a la fluencia mayor o igual a 65 ksi es necesario que el contenido de este elemento se



mantenga por encima a 0,06 % para tuberías de grueso espesor.

Además, el C es el principal elemento que promueve la templabilidad del material. Si el contenido de este es muy bajo, la templabilidad del acero se ve afectada considerablemente y por ende la promoción de una estructura acicular gruesa y heterogénea a mitad de espesor de la tubería será característica. Este fenómeno no permitiría lograr la resistencia adecuada para este material además de que iría en detrimento de la tenacidad.

A su vez, para evitar que se genere una dureza elevada en la soldadura de alta productividad y de bajo aporte térmico entre tubo y tubo, y que los valores del ensayo de CTOD (realizado de acuerdo a norma ASTM E1290) en el metal base superen 0,8 mm hasta una temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  y superen 0,5 mm hasta una temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  en la HAZ, el contenido de este elemento no debe superar el 0,13 %. Por lo tanto el contenido de C debe ser de 0,06 a 0,13 %.

#### **Mn 1,00 a 1,30**

El Mn es un elemento que aumenta la templabilidad en el acero, promoviendo la formación de la martensita, así como la promoción del constituyente MA, el cual va en detrimento de la tenacidad. El Mn promueve una alta segregación central en la barra de acero a partir de la cual se lamina el tubo. Además, el Mn es el segundo elemento con un mayor índice de segregación, favoreciendo la formación de inclusiones de MnS y aún cuando el acero es tratado al

Ca, debido al problema de segregación central para un contenido de Mn por encima de 1,35%, dichas inclusiones no son eliminadas.

5 Por otro lado, en contenidos de Mn por encima de 1,35 % se observa una influencia negativa significativa en la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno, o HIC por sus siglas en inglés, por lo ya descrito antes por la formación de MnS.

10 Asimismo el Mn es el segundo elemento con mayor influencia en la fórmula del CE (Carbono equivalente, Fórmula IIW), con lo cual incrementa el valor del contenido de CE final.

15 Un mínimo de Mn de 1,00 % debe ser asegurado y en combinación con el rango de C enunciado anteriormente, lograr garantizar la templabilidad necesaria en el material para satisfacer los requerimientos de resistencia.

20 Por lo tanto, el contenido óptimo de Mn debe estar en el rango 1,00 a 1,35 y más particularmente debe estar en el rango 1,05 a 1,30.

**Si 0,35 Máx.**

25 El Silicio es necesario como desoxidante en el proceso de fabricación del acero y también es necesario para mejorar la resistencia del material. Este elemento al igual que el manganeso, promueve la segregación de P a límites de grano, por lo cual resulta perjudicial

y debe mantenerse lo más bajo posible, preferiblemente por debajo de 0,35 % en peso.

**P 0,015 Máx.**

5 El fósforo existe como elemento inevitable en la carga metálica, y un contenido mayor a 0,015 % produce la segregación en bordes de grano, lo cual disminuye la resistencia a la HIC. Es indispensable mantener niveles por debajo de 0,015% para evitar problemas tanto de tenacidad como de agrietamiento inducido por hidrógeno.

10

**S 0,003 Máx.**

El azufre en contenidos por arriba de 0,003 % promueve en combinación de altos contenidos de Mn la formación de inclusiones alargadas del tipo MnS. Este tipo de sulfuros detrimentan la resistencia a la corrosión del material en presencia de H<sub>2</sub>S.

15

**Mo 0,1 a 0,2**

El molibdeno permite aumentar la temperatura de revenido, previniendo además la segregación de elementos fragilizadores a borde de grano austenítico.

20

Este elemento además es necesario para mejorar la templabilidad del material, se encontró que el contenido mínimo óptimo debe ser 0,1 %. Se establece un máximo de 0,2 % dado que por encima de este valor puede verse disminuida la tenacidad tanto en el cuerpo del tubo como en la zona afectada por el calor en la unión soldada.

25

**Cr 0,10 a 0,30**

El cromo produce endurecimiento por solución sólida e incrementa la templabilidad del material y por ende aumenta la resistencia. El Cr es un elemento que también se encuentra en la carga metálica.

5 Por esto se desea tener un contenido mínimo de 0,10%, pero paralelamente, un exceso puede ocasionar problemas de defectuosidad, por lo que es recomendable mantener un valor máximo de 0,30 %.

**V 0,050 a 0,10**

10 Este elemento precipita en la solución sólida en forma de carburos aumentando así la resistencia del material, por lo tanto el contenido mínimo debe ser de 0,050 %. Si el contenido de este elemento excede 0,10 % (o aún si excede 0,08 %) puede verse afectada la tenacidad a la fractura de la soldadura debido a que puede encontrarse un exceso de carburos o carbonitruros en la matriz.

15 Por lo tanto, el contenido debe ser entre 0,050 y 0,10 %.

**Nb 0,020 a 0,035**

Este elemento al igual que el V, precipita en la solución sólida en forma de carburos o nitruros aumentando así la resistencia del material. Además, estos carburos o nitruros evitan el crecimiento de grano excesivo. Un contenido en exceso de este elemento no trae ventajas adicionales y además podría causar la precipitación de compuestos que van en detrimento de la tenacidad.

20 Por esto el contenido de Nb debe estar entre 0,020 y 0,035.

25

**Ni 0,30 a 0,45**

El Níquel es un elemento que mejora la tenacidad del material base y de la soldadura, aunque adiciones excesivas terminan por saturar este efecto. Por lo tanto el rango óptimo para tubería de grueso  
5 espesor debe ser 0,30 a 0,45 %, y además se ha encontrado que el contenido de Ni óptimo es de 0,40 %.

**Cu 0,2 máx.**

Para lograr una buena soldabilidad del material y evitar la apari-  
10 ción de defectos que podrían empeorar la calidad de la unión, el contenido de Cu debe ser mantenido por debajo de 0,2 %.

**Al 0,015 a 0,040**

Al igual que el Si, el Aluminio actúa como un desoxidante en el  
15 proceso de fabricación del acero. Además refina el grano del material permitiendo obtener mayores valores de tenacidad. Por otro lado, un elevado contenido de Al podría generar inclusiones de alúmina, disminuyendo la tenacidad del material. Por esto, el contenido de Aluminio estará limitado entre 0,015 y 0,040 %.

20

**Ti 0,020 Máx.**

El Ti es un elemento que se utiliza para la desoxidación y para re-  
finar el grano. En contenidos mayores a 0,020 % y en presencia de  
elementos tales como N, el C puede formar compuestos tales como  
25 carbonitruros o nitruros de Ti los cuales van en detrimento de la temperatura de transición.

Tal como se observa en la Figura 2, se comprobó que para evitar una disminución marcada en la temperatura de transición de la tubería, el contenido de Ti no tiene que ser mayor a 0,02 %.

5      **N 0,010 Máx.**

Debe ser mantenido por debajo de 100 ppm para obtener un acero con un contenido de precipitados que no disminuya la tenacidad del material.

10      La adición de elementos tales como Mo, Ni y Cr permite desarrollar luego del temple una microestructura bainítica inferior, ferrita poligonal y finas islas de martensita de alto contenido de C con austenita retenida (constituyente MA) bien dispersa en la matriz.

15      Con el fin de garantizar una templabilidad adecuada del material y una buena soldabilidad, los elementos descritos deben mantener una relación como se indica a continuación:

$$0,5 < (Mo + Cr + Ni) < 1;$$

20       $(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \leq 0,14.$

Se encontró también que el tamaño de grano austenítico óptimo es de 9 o 10 de acuerdo a ASTM.

25      El inventor descubrió que la composición química descrita permitía obtener un adecuado balance de propiedades mecánicas y resisten-

cia a la corrosión, que permitía cumplir con los requerimientos funcionales del canalizador.

Debido a que la mejora de determinadas propiedades en el acero implica el empeoramiento de otras, fue imprescindible diseñar un material que permitiera cumplir al mismo tiempo, con una elevada resistencia, una buena tenacidad, altos valores de CTOD y una alta resistencia a la corrosión en el metal base y buena resistencia al avance de grietas en la zona afectada por el calor (HAZ).

10

Preferiblemente, el tubo de acero sin costura de grueso espesor que contiene la composición química detallada debe tener el siguiente balance de valores característicos:

15

Resistencia a la fluencia (YS) a Temperatura ambiente  $\geq 65$  Ksi

Resistencia a la fluencia (YS) a  $130\text{ }^{\circ}\text{C} \geq 65$  Ksi

Resistencia a la rotura (UTS) a Temperatura ambiente  $\geq 77$ ksi

Resistencia a la rotura (UTS) a  $130\text{ }^{\circ}\text{C} \geq 77$ ksi

Alargamiento en 2"  $\geq 20\%$  mínimo

20

Relación YS/UTS  $\leq 0,89$  máximo

Energía absorbida medida a una temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \geq 100$  Joules mínimo

Shear Area ( $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) = 100 %

Dureza  $\leq 240$  HV10 máximo

25

CTOD en el metal base (ensayo a una temperatura de hasta  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\geq 0,8$  mm mínimo

23

CTOD en la zona afectada por el calor (HAZ) (ensayo a una temperatura de 0°C)  $\geq 0,50$  mm

Ensayo de Corrosión HIC, de acuerdo a NACE TM0284, con solución A: CTR 1,5 % Máx.; CLR 5,0 % Máx.

5

Otra vertiente de la presente invención es la de divulgar un tratamiento térmico adecuado para realizar sobre un tubo de grueso espesor con la composición química indicada anteriormente, con el fin de lograr las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión requeridas.

10

El proceso de fabricación y específicamente los parámetros del tratamiento térmico en conjunto con la composición química descrita, han sido desarrollados por el inventor de manera de poder lograr una adecuada relación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, a su vez como lograr una elevada resistencia mecánica del material a 130 °C.

15

El proceso utilizado para fabricar el producto consta los siguientes pasos:

20

Primero se fabrica la aleación con la composición química indicada. Este acero, como fue mencionado anteriormente, debe contener en porcentaje en peso los siguientes elementos en las cantidades que se describen: C 0,06 a 0,13; Mn 1,00 a 1,30; Si 0,35 máx.; P 0,015 máx.; S 0,003 máx.; Mo 0,10 a 0,20; Cr 0,10 a 0,30; V 0,050 a 0,10;

25



24

Nb 0,020 a 0,035; Ni 0,30 a 0,45; Al 0,015 a 0,040; Ti 0,020 máx; Cu 0,2 máx. y N 0,010 máx.

5 Además el contenido de estos elementos debe ser tal que se cumplan las siguientes relaciones:

$$0,5 < (Mo + Cr + Ni) < 1;$$

$$(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \leq 0,14.$$

10 Este acero es conformado luego en barras sólidas obtenidas a través de colada continua curva o vertical. Luego se realiza la perforación de la barra y su posterior laminación hasta sus dimensiones finales.

15 Para obtener una buena excentricidad, una adecuada calidad superficial en la pared externa del tubo, y buenas tolerancias dimensionales, el proceso de laminación preferido debe ser a mandril retenido.

20 Una vez conformado el tubo, éste es sometido al tratamiento térmico. Durante este tratamiento el tubo primero es calentado en un horno de austenizado hasta una temperatura superior a Ac3. El inventor ha encontrado que para la composición química descrita anteriormente es necesaria una temperatura de austenizado entre 900  
25 y 930 °C. Este rango ha sido desarrollado para ser lo suficientemente alto como para lograr una correcta disolución de carburos en

la matriz y a su vez no demasiado elevado como para evitar un crecimiento de grano excesivo, lo cual luego detrimenta la temperatura de transición de la tubería.

5 Por otro lado, altas temperaturas de austenizado superiores a 930 °C podrían causar la disolución parcial de los precipitados de Nb (C, N) efectivos en la inhibición del crecimiento excesivo del tamaño de grano y un detrimento en la temperatura de transición de la tubería.

10

Una vez que el tubo sale del horno de austenizado, es sometido inmediatamente a un temple externo-interno en una tina donde el medio de temple es agua. El temple debe ser realizado en una tina que permita la rotación del tubo durante la inmersión en el agua, de manera de poder obtener una estructura homogénea en todo el cuerpo del tubo preferentemente. A su vez, una alineación automática del tubo con respecto a la boquilla de inyección de agua, también permite cumplir de una manera mejor los objetivos planteados.

15

20

El paso siguiente es el tratamiento de revenido del tubo, proceso tal que otorga la microestructura final. Dicha microestructura es la que dará las características mecánicas y de corrosión al material.

25

Se ha encontrado que este tratamiento térmico en conjunto con la composición química revelada permite obtener una matriz de bainita refinada de bajo contenido de C con pequeñas islas, si aún existen,

de constituyente MA bien dispersas, lo cual es ventajoso para lograr las propiedades que requiere el acero que conforma el canalizador. El inventor ha encontrado que de no ser así, la presencia de constituyente MA en gran abundancia y en precipitados en la matriz y borde de grano, va en detrimento de la temperatura de transición.

Una alta temperatura de revenido es efectiva para aumentar la tenacidad del material ya que releva una cantidad significativa de esfuerzos residuales y pone en solución algunos constituyentes.

Por lo tanto, para obtener la resistencia a la fluencia requerida para este material luego del revenido, es necesario mantener baja la fracción de ferrita poligonal, preferiblemente por debajo del 30 % y promover mayoritariamente la presencia de bainita inferior.

Por lo descrito anteriormente y para lograr el balance necesario en las propiedades del acero, la temperatura de revenido debe ser entre 630°C y 690° C.

Es conocido que según la composición química que posea el acero, se deberán determinar los parámetros de tratamiento térmico y fundamentalmente las temperaturas de austenizado y de revenido. Por esto, el inventor encontró una relación que permite determinar la temperatura de revenido óptima, según la composición química del acero. Esta temperatura es establecida según la siguiente relación:

27

$$T_{rev} (^{\circ}\text{C}) = [- 273 + 1000 / (1,17 - 0,2 C - 0,3 Mo - 0,4 V)] \pm 5$$

A continuación se describe el mejor método para llevar a cabo la invención.

5

Se prepara la carga metálica en función de los conceptos descritos y se funde en un horno de arco eléctrico. Durante la etapa de fusión de la carga hasta los 1550°C se lleva a cabo la desfosforación del acero, posteriormente se desescorea y se forma una nueva escoria para reducir un poco el contenido de azufre. Finalmente se decarbura a los niveles deseados y se vacía el acero líquido en la olla.

Durante la etapa de vaciado se agrega el aluminio para desoxidar el acero así como las ferroaleaciones en una cantidad estimada para llegar al 80% de la composición final. Se realiza luego la desulfuración, se ajusta la colada en composición y temperatura para después ser enviada a la estación de degasificación al vacío donde se llevará a cabo la reducción de gases (H, N, O y S) y finalmente culminar el tratamiento con el agregado de CaSi para la flotación de inclusiones.

Una vez lista la colada en composición y temperatura se envía a la máquina de colada continua o al colado en lingoteras para llevar a cabo la transformación del acero líquido en una barra sólida del diámetro requerido. El producto obtenido al finalizar esta etapa es

25

un lingote, barra o tocho con la composición química descrita anteriormente.

5 El paso siguiente es el recalentamiento de los tochos de acero hasta la temperatura adecuada para su perforado y posterior laminación. El tubo madre así obtenido es luego ajustado a sus dimensiones finales.

10 A continuación, el tubo de acero es sometido a un tratamiento térmico de temple y revenido de acuerdo a los parámetros detallados anteriormente.

### Ejemplos

15 A continuación se presentan, en forma de tabla, los ejemplos de aplicación de la presente invención.

La tabla 3 presenta las diferentes composiciones químicas en las que se basaron los trabajos utilizados para lograr la presente invención. La tabla 4 establece el efecto de esta composición, con los tratamientos térmicos indicados, en las propiedades mecánicas y ante la corrosión del producto. Por ejemplo, el canalizador identificado con el número 1 tiene una composición química tal y como se detalla en la Tabla 3, es decir, C, 0,09; Mn, 1,16; Si, 0,28; P, 0,01; S, 0,0012; Mo, 0,133; Cr, 0,20; V, 0,061; Nb, 0,025; Ni, 0,35; Al, 0,021; Ti, 0,013; N, 0,0051, Mo+Cr+Ni=0,68 y

20

25

$$(\text{Mo}+\text{Cr}+\text{V})/5+(\text{Ni}+\text{Cu})/15=0,10.$$

A su vez, este mismo material es sometido a un tratamiento térmico según lo indicado en las columnas "T. Aust." Y "T. Rev." de la Tabla 4, es decir, a una Temperatura de Austenizado T. Aust = 900 °C y a una Temperatura de Revenido T. Rev = 650 °C.

Este mismo tubo posee las propiedades indicadas en las columnas subsiguientes para el mismo número de acero de la Tabla 4, es decir, un Espesor de 35 mm, una resistencia a la fluencia (YS) de 75 Ksi, una resistencia a la rotura (UTS) de 89 Ksi, una relación entre la resistencia a la fluencia y la resistencia a la rotura (YS/UTS) de 0,84, una resistencia a la fluencia medida a 130 °C de 69 Ksi, una resistencia a la rotura medida a 130 °C de 82 Ksi, una relación entre la resistencia a la fluencia y la resistencia a la rotura medida a 130 °C de 0,84, una resistencia al avance de grietas medida por el ensayo CTOD a -10 °C de 1,37 mm, una Energía absorbida medida por ensayo Charpy a -10°C de 440 Joules, un área dúctil-frágil de 100 %, una dureza de 215 HV10 y una resistencia a la corrosión medida por el ensayo HIC de acuerdo a la norma NACE TM0284, con solución A de la norma NACE TM0177 es 1,5 % Máx. para CTR y 5,0 % Máx. para CLR.

Tabla 1. Composición química de aceros mostrados en Figura 1

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	V	Ti	Cr	Ni	Cu	Mo
Base	0.089	0.230	1.29	0.007	0.0014	0.022	0.0030	0.028	0.050	0.0012	0.070	0.010	0.12	0.002
A	0.083	0.230	1.28	0.007	0.0013	0.025	0.0031	0.027	0.050	0.0012	0.070	0.380	0.12	0.150
B	0.061	0.230	1.28	0.007	0.0011	0.025	0.0032	0.027	0.050	0.0013	0.070	0.380	0.12	0.150
C	0.092	0.230	1.29	0.007	0.0015	0.025	0.0029	0.027	0.002	0.0013	0.067	0.384	0.12	0.150
D	0.089	0.229	1.27	0.007	0.0011	0.026	0.0028	0.027	0.002	0.0020	0.223	0.379	0.12	0.153
E	0.091	0.225	1.27	0.007	0.0012	0.023	0.0035	0.027	0.050	0.0013	0.220	0.380	0.11	0.150
F	0.130	0.230	1.28	0.007	0.0014	0.025	0.0031	0.027	0.050	0.0013	0.067	0.383	0.11	0.153

Tabla 2. Composición química de aceros mostrados en Figura 2.

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	V	Ti	Cr	Ni	Cu	Mo
A	0.09	0.23	1.3	0.01	0.001	0.023	0.003	0.03	0.05	0.001	0.068	0.01	0.11	0.15
B	0.08	0.23	1.3	0.01	0.001	0.025	0.003	0.03	0.05	0.001	0.070	0.38	0.12	0.15
C	0.09	0.23	1.3	0.01	0.001	0.023	0.004	0.03	0.05	0.001	0.220	0.38	0.11	0.15
D	0.09	0.23	1.3	0.01	0.001	0.026	0.003	0.03	0.05	0.002	0.223	0.38	0.12	0.15
E	0.09	0.22	1.3	0.01	0.001	0.024	0.005	0.03	0.05	0.015	0.065	0.01	0.11	0.15
F	0.09	0.22	1.3	0.01	0.001	0.022	0.005	0.03	0.05	0.014	0.065	0.38	0.11	0.15
G	0.09	0.22	1.3	0.01	0.001	0.022	0.005	0.03	0.05	0.015	0.220	0.37	0.12	0.15

Tabla 3. Ejemplos de composición química de la presente invención.

Ace ro	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	V	Nb	Ni	Al	Ti	N	Mo + Cr + Ni	(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15
1	0,09	1,16	0,28	0,01	0,001	0,13	0,20	0,061	0,025	0,35	0,021	0,0130	0,0051	0,68	0,10
2	0,11	1,12	0,30	0,011	0,003	0,14	0,14	0,054	0,023	0,41	0,025	0,0030	0,0056	0,69	0,09
3	0,10	1,13	0,30	0,010	0,002	0,14	0,14	0,056	0,024	0,42	0,026	0,0030	0,0043	0,70	0,10
4	0,11	1,13	0,29	0,013	0,002	0,14	0,11	0,063	0,030	0,42	0,026	0,0020	0,0060	0,67	0,09
5	0,10	1,12	0,29	0,012	0,003	0,14	0,12	0,066	0,032	0,43	0,026	0,0020	0,0060	0,69	0,09
6	0,11	1,11	0,30	0,011	0,002	0,14	0,14	0,055	0,023	0,41	0,026	0,0030	0,0058	0,69	0,09
7	0,10	1,14	0,29	0,012	0,003	0,14	0,11	0,063	0,030	0,42	0,025	0,0020	0,0057	0,67	0,09
8	0,09	1,13	0,30	0,010	0,002	0,14	0,13	0,056	0,024	0,42	0,026	0,0030	0,0053	0,69	0,09
9	0,11	1,21	0,29	0,013	0,003	0,15	0,19	0,054	0,023	0,39	0,027	0,0030	0,0058	0,73	0,10
10	0,11	1,21	0,29	0,014	0,002	0,14	0,18	0,054	0,028	0,39	0,026	0,0030	0,0053	0,71	0,10
11	0,12	1,21	0,28	0,013	0,002	0,14	0,18	0,051	0,024	0,38	0,023	0,0020	0,0065	0,70	0,10
12	0,12	1,20	0,28	0,013	0,003	0,13	0,19	0,052	0,022	0,38	0,029	0,0020	0,0067	0,70	0,10

Tabla 4. Ejemplos de balance de propiedades de la presente invención.



Tabla 4. Ejemplos de balance de propiedades de la presente invención.

				Temperatura ambiente				130 °C								
Acero	T. Aust. (°C)	T. Rev. (°C)	Espe- sor (mm)	YS (Ksi)	UTS (Ksi)	YS/UTS	YS (Ksi)	UTS (Ksi)	YS/UTS	CTOD a- 10 °C (mm)	Energía absor- bida a - 10 °C en me- tal base (Joules)	Shear Area (%)	Dureza (HV10)	Ensayo HIC (CTR CLR)		
1	900	646	35	75	89	0,84	69	82	0,84	1,37	440	100	215	0	0	
2	900	649	30	81	91	0,89	70	83	0,84	1,39	410	100	202	0	0	
3	900	648	30	81	91	0,89	69	82	0,84	1,35	405	100	214	0	0	
4	900	652	35	77	89	0,86	69	82	0,84	1,38	390	100	201	0	0	
5	900	652	35	82	92	0,89	76	89	0,85	1,38	380	100	208	0	0	
6	900	650	38	78	92	0,85	72	82	0,88	1,36	400	100	218	0	0	
7	900	651	38	80	90	0,89	71	83	0,85	1,39	410	100	217	0	0	
8	900	646	40	80	90	0,88	77	88	0,87	1,39	407	100	203	0	0	
9	900	652	40	79	89	0,88	74	83	0,89	1,37	425	100	202	0	0	
10	900	649	40	76	87	0,87	74	85	0,87	1,38	419	100	202	0	0	
11	900	650	40	81	91	0,89	69	81	0,85	1,34	423	100	203	0	0	
12	900	648	40	80	91	0,88	70	83	0,84	1,36	393	100	214	0	0	

(\*) Definida de acuerdo a la fórmula  $T_{rev} (°C) = [-273 + 1000 / (1,17 - 0,2 C - 0,3 Mo - 0,4 V)] +/- 5$

33

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, pero si para la aplicación de estas modificaciones en un material determinado o en el proceso de manufactura del mismo, se requiere de la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dicho material y el proceso deberán ser comprendidos dentro del alcance de la invención.

15

20

25

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficientemente la invención, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas reivindicatorias.

5

1. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grietas en el metal base y en la zona afectada por el calor (HAZ) y buena resistencia a la corrosión, **caracterizado** porque la materia de la que está compuesto consiste básicamente de Fe y la siguiente composición química expresada en % en peso como elementos adicionales:

10

C 0,06 a 0,13;

Mn 1,00 a 1,30;

Si 0,35 máx.;

15

P 0,015 máx.;

S 0,003 máx.;

Mo 0,1 a 0,2;

Cr 0,10 a 0,30;

V 0,050 a 0,10;

20

Nb 0,020 a 0,035;

Ni 0,30 a 0,45;

Al 0,015 a 0,040;

Ti 0,020 máx.

N 0,010 máx.

25

Cu 0,2 máx.

y porque además la composición química cumple con las siguientes relaciones entre los elementos aleantes:

$$0,5 < (Mo + Cr + Ni) < 1;$$

5 
$$(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \leq 0,14.$$

2. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grietas en el metal base y en la HAZ, y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en la reivindicación anterior, **caracterizado** además por poseer un contenido de Titanio no mayor de 0,002 % en peso.

15 3. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grietas en el metal base y en la HAZ, y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** además por poseer una resistencia al avance de grietas medida por la prueba de CTOD a una temperatura de hasta -40 °C-  $\geq 0,8$  mm en el metal base y un CTOD a una temperatura de 0°C  $\geq 0,5$  mm en la zona afectada por el calor.

25 4. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ, y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado** porque la resistencia a la corrosión medida por la prueba de HIC, de acuerdo a

la norma NACE TM0284 con solución A es 1,5 % máx. para CTR y 5,0 % máx. para CLR.

5 5. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ, y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque además el espesor de pared es  $\geq$  a 30 mm.

10 6. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ, y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el espesor de pared es  $\geq$  a 40 mm.

15 7. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque posee las siguientes propiedades:

20

$$YS_{T_{amb}} \geq 65 \text{ Ksi}$$

$$YS_{130^{\circ}\text{C}} \geq 65 \text{ Ksi}$$

$$UTS_{T_{amb}} \geq 77 \text{ Ksi}$$

$$UTS_{130^{\circ}\text{C}} \geq 77 \text{ Ksi}$$

25 Energía absorbida evaluado a una temperatura de hasta  $-10^{\circ}\text{C} \geq 100 \text{ Joules}$

37

Dureza  $\leq 240$  HV10      máximo.

8. Un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ y buena resistencia a la corrosión tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque posee las siguientes propiedades:

$$YS_{T_{amb}} \geq 65 \text{ Ksi}$$

$$YS_{130^{\circ}\text{C}} \geq 65 \text{ Ksi}$$

10  $UTS_{T_{amb}} \geq 77 \text{ Ksi}$

$$UTS_{130^{\circ}\text{C}} \geq 77 \text{ Ksi}$$

$$YS/UTS \leq 0,89$$

$$\text{Alargamiento} \geq 20 \%$$

15  $\text{Energía absorbida evaluado a una temperatura de hasta } -20^{\circ}\text{C} \geq 380 \text{ Joules}$

$$\text{Shear Area a } -10^{\circ}\text{C} = 100 \%$$

$$\text{Dureza} \leq 220 \text{ HV10}$$

9. Un proceso de fabricación de un tubo de acero sin costura con elevada resistencia mecánica, buena tenacidad, buena resistencia al avance de grieta en el metal base y en la HAZ y buena resistencia a la corrosión del tipo que comprende los pasos de 1. Fabricación del acero, 2. Obtención de la pieza cilíndrica sólida, 3 Perforación de la pieza, 4 Laminación de la misma, 5 Tratamiento térmico del tubo laminado, caracterizado dicho proceso porque en la fabricación del acero se agregan cierta cantidad de elementos y se eliminan otros de manera que la composición final en % en peso

20

25

38

que se tenga, además del hierro y las impurezas inevitables, sea la siguiente:

C 0,06 a 0,13;

Mn 1,00 a 1,30;

5 Si 0,35 máx.;

P 0,015 máx.;

S 0,003 máx.;

Mo 0,10 a 0,20

Cr 0,10 a 0,30;

10 V 0,050 a 0,10;

Nb 0,020 a 0,035;

Ni 0,30 a 0,45;

Al 0,015 a 0,040;

Ti 0,020 máx.

15 N 0,010 máx.

Cu 0,2 máx.

y porque además la composición química cumple con las siguientes relaciones entre los elementos aleantes:

$$0,5 < (Mo + Cr + Ni) < 1;$$

20 
$$(Mo + Cr + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \leq 0,14.$$

10. Un proceso de fabricación de un tubo de acero sin costura tal y como se reclama en la reivindicación anterior caracterizado porque dicho tratamiento térmico consta de un austenizado a una temperatura de entre 900 y 930 °C, seguido de un temple interno-externo en agua y un tratamiento térmico de revenido posterior a una tem-

25

39

peratura de entre 630 y 690 °C definida por la ecuación:

$$T_{rev} (^{\circ}\text{C}) = [- 273 + 1000 / (1.17 - 0.2 \text{ C} - 0.3 \text{ Mo} - 0.4 \text{ V})] \pm 5$$

5

10

15

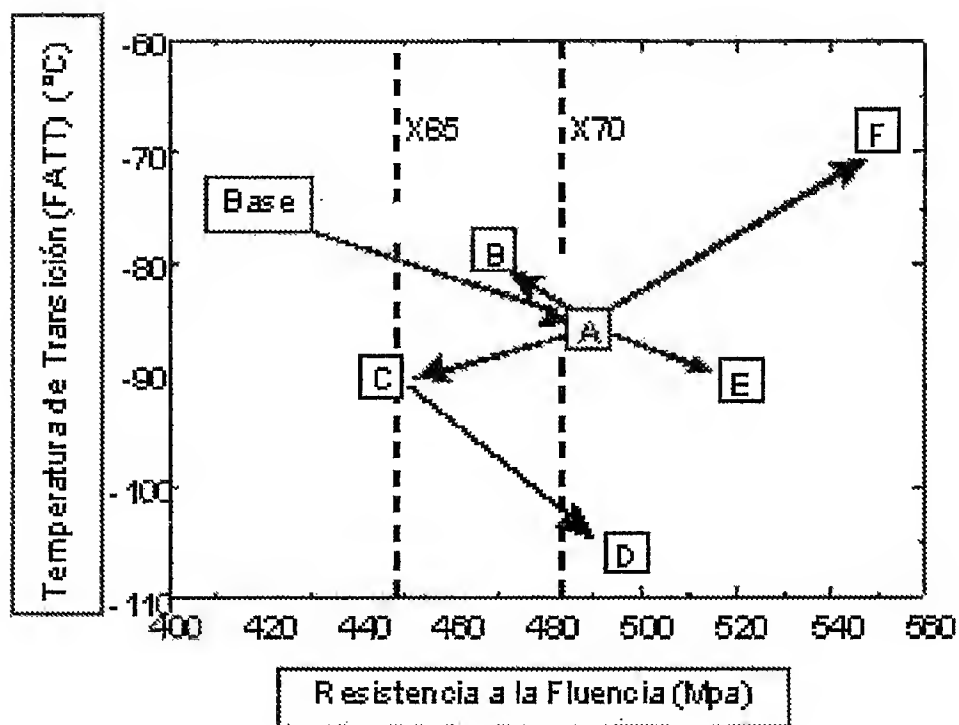
20

25



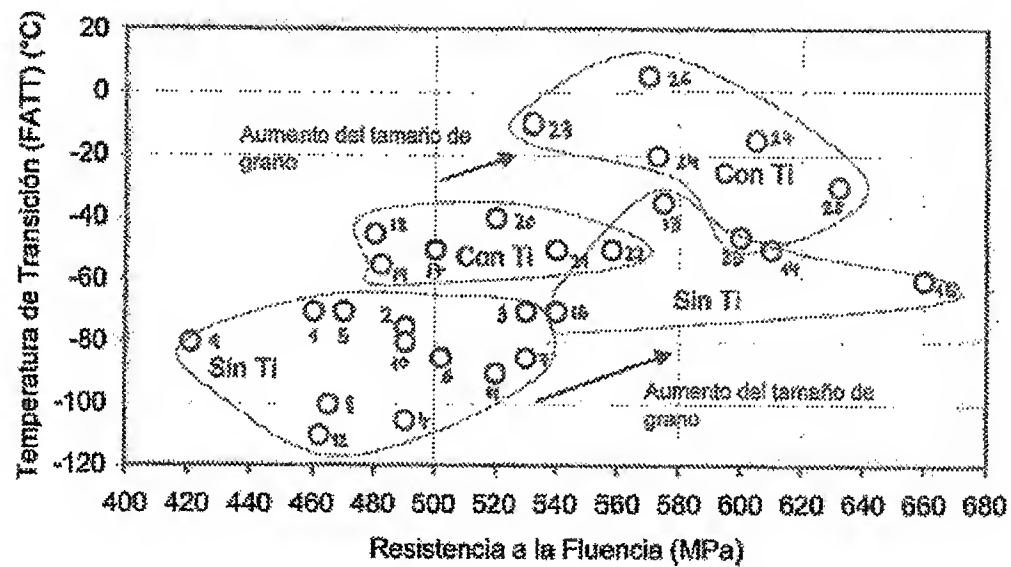
1/3

Figura 1



2/3

Figura 2



3/3

Figura 3

Referencia	Composición	Temperatura de Austenizado	Temperatura de Revenido	Acero
		(°C)	(°C)	
1	Sin Ti	920	630	A
2	Sin Ti	920	630	B
3	Sin Ti	920	630	C
4	Sin Ti	920	630	D
5	Sin Ti	920	660	A
6	Sin Ti	920	660	B
7	Sin Ti	920	660	C
8	Sin Ti	920	660	D
9	Sin Ti	920	690	A
10	Sin Ti	920	690	B
11	Sin Ti	920	690	C
12	Sin Ti	920	690	D
13	Sin Ti	1020	660	A
14	Sin Ti	1020	660	B
15	Sin Ti	1020	660	C
16	Sin Ti	1020	660	D
17	Con Ti	920	630	E
18	Con Ti	920	630	F
19	Con Ti	920	630	G
20	Con Ti	920	660	E
21	Con Ti	920	660	F
22	Con Ti	920	660	G
23	Con Ti	1020	690	E
24	Con Ti	1020	690	F
25	Con Ti	1020	690	G
26	Con Ti	1020	630	E
27	Con Ti	1020	630	F
28	Con Ti	1020	630	G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/MX 03/00038

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C38/42 C22C38/46 C22C38/48 C22C38/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 721 536 A (KOCH FRIEDRICH-OTTO ET AL) 26 January 1988 (1988-01-26) the whole document ---	1-10
A	US 4 814 141 A (IMAI YASUHO ET AL) 21 March 1989 (1989-03-21) the whole document ---	1-10
A	EP 0 658 632 A (NIPPON STEEL CORP) 21 June 1995 (1995-06-21) claims ---	1-10
A	WO 00 70107 A (SCHELLONG TOMA & SCARON; JAKOBOVA ANNA (CZ); FOLDYNA VACLAV (CZ);) 23 November 2000 (2000-11-23) abstract -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

03. 11. 03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

GARCÍA, JOAQUÍN

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/MX 03/00038

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4721536	A	26-01-1988	AT 47428 T	15-11-1989
			CA 1258571 A1	22-08-1989
			DE 3614482 A1	15-01-1987
			DE 3666461 D1	23-11-1989
			EP 0205828 A1	30-12-1986
			JP 62054022 A	09-03-1987
-----				
US 4814141	A	21-03-1989	JP 1011105 B	23-02-1989
			JP 1531290 C	15-11-1989
			JP 61130462 A	18-06-1986
-----				
EP 0658632	A	21-06-1995	AU 668315 B2	26-04-1996
			AU 7083994 A	06-02-1995
			EP 0658632 A1	21-06-1995
			CA 2143434 A1	07-01-1995
			WO 9502074 A1	19-01-1995
			KR 157727 B1	16-11-1998
			US 5720920 A	24-02-1998
-----				
WO 0070107	A	23-11-2000	CZ 9901752 A3	14-02-2001
			AU 4535700 A	05-12-2000
			WO 0070107 A1	23-11-2000
			SK 16492001 A3	10-09-2002
-----				

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/MX 03/00038

A. CLASIFICACION DE LA INVENCION		
<b>CIP7</b> <b>C22C38/42</b> <b>C22C38/46</b> <b>C22C38/48</b> <b>C22C38/50</b>		
Según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o la clasificación nacional y la IPC		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA		
Documentación mínima consultada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)		
<b>CIP7</b> <b>C22C</b>		
Otra documentación consultada además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, cuando sea aplicable, términos de búsqueda utilizados)		
<b>EP0-Internal, WPI Data</b>		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES		
Categoría*	Identificación del documento, con indicación, cuando sea adecuado, de los pasajes pertinentes	N° de las reivindicaciones pertinentes
A	<b>US 4 721 536 A (KOCH FRIEDRICH-OTTO ET AL) 26 Januar 1988 (1988-01-26)</b> <b>todo el documento</b> ---	1-10
A	<b>US 4 814 141 A (IMAI YASUHO ET AL) 21 Marzo 1989 (1989-03-21)</b> ---	1-10
A	<b>EP 0 658 632 A (NIPPON STEEL CORP) 21 Junio 1995 (1995-06-21)</b> <b>revindicaciones</b> ---	1-10
A	<b>WO 00 70107 A (SCHELLONG TOMA &amp; SCARON ;JAKOBOVA ANNA (CZ); FOLDYNA VACLAV (CZ);) 23 Noviembre 2000 (2000-11-23)</b> <b>resumen</b> -----	1-10
<input type="checkbox"/> En la continuación del Recuadro C se relacionan documentos adicionales.		
<input type="checkbox"/> Véase el Anexo de la familia de patentes.		
* Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica que no se considera como particularmente pertinente "E" documento anterior, publicado en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a la misma "L" documento que puede plantear dudas sobre reivindicación(es) de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la especificada) "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional, pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud, pero que se cita para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención "X" documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que implique actividad inventiva cuando se considera el documento aisladamente "Y" documento de especial importancia; no puede considerarse que la invención reivindicada implique actividad inventiva cuando el documento esté combinado con otro u otros documentos, cuya combinación sea evidente para un experto en la materia "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes		
Fecha en la que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional		Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
<b>13 Agosto 2003 (13.08.03)</b>		<b>3 Noviembre 2003 (03.11.03)</b>
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional		Funcionario autorizado
<b>European Patent Office</b>		
Facsímil N°		Teléfono N°

**INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/MX 03/00038

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4721536	A	26-01-1988	AT 47428 T 15-11-1989
		CA 1258571 A1 22-08-1989	
		DE 3614482 A1 15-01-1987	
		DE 3666461 D1 23-11-1989	
		EP 0205828 A1 30-12-1986	
		JP 62054022 A 09-03-1987	
US 4814141	A	21-03-1989	JP 1011105 B 23-02-1989
		JP 1531290 C 15-11-1989	
		JP 61130462 A 18-06-1986	
EP 0658632	A	21-06-1995	AU 668315 B2 26-04-1996
		AU 7083994 A 06-02-1995	
		EP 0658632 A1 21-06-1995	
		CA 2143434 A1 07-01-1995	
		WO 9502074 A1 19-01-1995	
		KR 157727 B1 16-11-1998	
		US 5720920 A 24-02-1998	
WO 0070107	A	23-11-2000	CZ 9901752 A3 14-02-2001
		AU 4535700 A 05-12-2000	
		WO 0070107 A1 23-11-2000	
		SK 16492001 A3 10-09-2002	